

**HEAT INSULATED LAYER COATED MOLD**

Patent Number: JP8174561  
Publication date: 1996-07-09  
Inventor(s): KATAOKA HIROSHI  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP8174561  
Application Number: JP19940318086 19941221  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B29C33/38; B29C45/26; F16L59/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide a heat insulating layer coated mold excellent in thick coating properties, molding durability or surface polishing properties.

**CONSTITUTION:** In a mold constituted by coating the mold wall surface constituting the cavity of a main mold composed of a metal with a heat insulating layer with a thickness of 0.01-2mm, the heat insulating layer is composed of a thermosetting resin cured matter with a glass transition temp. of 180 deg.C or higher and breaking extension of 3.5% or more excellent in heat resistance and impact resistance.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-174561

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 2 9 C 33/38

45/26

F 1 6 L 59/00

識別記号

庁内整理番号

9543-4F

8807-4F

F I

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平6-318086

(22) 出願日

平成6年(1994)12月21日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者

片岡 紘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 断熱層被覆金型

(57) 【要約】

【目的】 厚肉塗布性、成形耐久性、表面研磨性等に優れた断熱層被覆金型を提供する。

【構成】 金属からなる主金型の型キャビティを構成する型壁面に、0.01~2mm厚の断熱層を被覆した金型であり、該断熱層はガラス転移温度が180℃以上、破断伸びが3.5%以上の耐熱性と耐衝撃性に優れた熱硬化性樹脂硬化物からなる断熱層被覆金型。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属からなる主金型の型キャビティを構成する型壁面に、0.01～2mm厚の断熱層を被覆した金型であり、該断熱層がガラス転移温度が180℃以上、破断伸びが3.5%以上の熱硬化性樹脂硬化物からなる断熱層被覆金型。

【請求項2】 熱硬化性樹脂硬化物がエポキシ樹脂硬化物及び／又はポリシアヌレートから成る請求項1の断熱層被覆金型。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成樹脂成形用の金型に関する。更に詳しくは合成樹脂の数万回の成形に耐える、射出成形、ブロー成形等の成形に用いる断熱層被覆金型に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂を金型キャビティへ射出して成形し、成形品に対する型表面の形状状態の付与における再現性を良くし、成形品の艶を良くすることは、通常、樹脂温度や金型温度を高くしたり、射出圧力を高くする等の成形条件を選ぶことによりある程度達成できる。これらの要因の中で最も大きな影響があるのは金型温度であり、金型温度を高くする程好ましい。しかし、金型温度を高くすると、可塑化された樹脂の冷却固化に必要な冷却時間が長くなり成形能率が下がる。金型温度を高くすることなく型表面の再現性を良くし、又金型温度を高くしても必要な冷却時間が長くない方法が要求されている。金型に加熱用、冷却用の孔をそれぞれとりつけておき、交互に熱媒、冷媒を流して金型の加熱、冷却を繰り返す方法も行われているが、この方法は熱の消費量も多く、冷却時間が長くなる。

【0003】金型キャビティを形成する型壁面を熱伝導率の小さい物質、すなわち断熱層で被覆することにより金型表面再現性を良くする方法については、WO 93/06980で断熱層としてポリイミドを使用することが示されており、特開昭54-142266号公報では断熱層としてエポキシ樹脂を使用することが示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】射出成形やブロー成形では、かなり複雑な形状の成形品が一度の成形でできることは長所の一つである。従って、これらの金型の型キャビティ形状は一般に複雑である。一方、断熱層被覆金型の断熱層の厚みは、一般の高速射出成形では0.1mm程度で良いが、射出成形でも成形条件によっては0.2～0.4mm程度の厚みが必要になる。更に、ブロー成形では0.3mm以上、時には0.4mm以上の厚みの断熱層が必要になる。複雑な型壁面に厚肉の断熱層を経済的に被覆することが求められている。

【0005】複雑な形状の型キャビティ壁面に厚肉の断

熱層を均一に被覆する方法として、これまで断熱材の塗料をスプレー塗布法や刷毛塗り法等で薄膜に塗布することを数回、場合によっては数十回繰り返して行い、厚肉塗膜にすることが行われてきた。複雑な形状の型壁面に塗料を一度に厚膜に塗布すると、塗布中に塗料の垂れが発生し、複雑な型壁面には均一に塗布することは困難であった。塗料の垂れ量(Q)は一般に次式で表され、塗布直後の硬化前の塗膜厚み(t)の3乗に比例するといわれている。

$$Q = d g t^3 / \eta$$

(式中、Qは塗料の垂れ量を、dは塗料の比重を、gは重力の加速度を、 $\eta$ は塗料の粘度を、tは塗料の厚みを表す。)

垂れ量(Q)を少なくして均一に塗布するには一回に塗布する量を少なくして塗料の厚み(t)を小さくする必要がある。すなわち、[塗料を薄膜に塗布→乾燥、架橋等による固化]を多数回、時には数十回繰り返して厚肉にしてゆくことが必要であった。塗料の垂れを起こさずに一度にできるだけ厚い塗膜を形成するには、溶剤を減らして塗料を高濃度にし、高濃度でスプレー塗布や刷毛塗り等ができることが好ましい。しかし、高濃度にする一般に高粘度になり、塗布工程が困難になる。高濃度でありながら低粘度である塗料が好ましく、この観点からは塗料の段階では低分子量体であり、塗布後に反応して高分子量体になる塗料が好ましい。

【0006】エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂はこの厚膜塗りの観点からは極めて好ましい塗料である。しかし、これらの熱硬化性樹脂は高度に架橋がおこなわれると、一般に伸びが小さくてもろくなり、金属で構成される金型壁面に被覆すると、金型の使用中にひび割れなどが発生する問題点があった。更に金型表面を被覆する断熱層には耐熱性も必要であり、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を断熱層として使用する場合、耐熱性と強靱性という相反する性質を共に有することが必要である。エポキシ樹脂を強靱化するために、古くから各種液状ゴム等を添加することが行われてきた。しかし、高い架橋密度を持つ耐熱性を有するエポキシ樹脂にはゴムを添加してもゴムの効果が一般に現れにくい。

【0007】更に、金型表面に被覆された断熱層は、研磨により鏡面状表面にできることが好ましく、該断熱層の研磨性の良い、すなわち、研磨により鏡面になる断熱層であることが好ましい。断熱層に要求されることは、厚塗り性が良く、耐熱性と破断伸びがあつて成形時の耐久性に優れ、硬度もあり、鏡面状に研磨できる研磨性があることである。

## 【0008】

【課題を解決しようとする手段】本発明者らはこれらの問題点を解決するため、断熱層で被覆した金型及び主金型表面を被覆する断熱物質について検討を行い本発明に至った。すなわち、本発明は、金属からなる主金型の型

キャビティを構成する型壁面に、0.01～2mm厚の断熱層を被覆した金型であり、該断熱層がガラス転移温度が180℃以上、破断伸度が3.5%以上の熱硬化性樹脂硬化物からなる断熱層被覆金型を提供するものである。

【0009】更に本発明は、熱硬化性樹脂硬化物がエポキシ樹脂硬化物及び／又はポリシアヌレートから成る上記の断熱層被覆金型を提供するものである。以下に本発明について詳しく説明する。本発明に示す破断伸度はASTM D638に準じた方法で測定し、測定時の引っ張り速度は5mm/分で測定した値である。本発明の金型を用いて成形される合成樹脂は一般の射出成形やブロー成形等に使用できる熱可塑性樹脂であり、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム強化ポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、塩化ビニール樹脂等である。これらの合成樹脂には1～60%の樹脂強化物が含有させることができる。樹脂強化物とは各種ゴム、ガラス繊維、カーボン繊維等の各種繊維、タルク、炭酸カルシウム、カオリン等の無機粉末等である。

【0010】本発明に述べる金型からなる主金型とは、鉄又は鉄を主成分とする鋼材、アルミニウム又はアルミニウムを主成分とする合金、亜鉛合金、ベリリウム-銅合金等の一般に合成樹脂の成形に使用されている金属金型を包含する。特に鋼材から成る金型が良好に使用できる。これらの金属からなる主金型の型キャビティを構成する型表面は硬質クロムやニッケル等でメッキされていることが好ましい。本発明に使用される熱硬化性樹脂硬化物は、ガラス転移温度が180℃以上、好ましくは200℃以上、更に好ましくは220℃以上で耐熱性に優れ、破断伸度が3.5%以上、好ましくは4%以上で強靱性に優れる。このガラス転移温度と破断伸度を越える熱硬化性樹脂硬化物は、本発明において好ましく用いられる。

【0011】本発明に特に良好に使用できる熱硬化性樹脂硬化物は、エポキシ樹脂硬化物とポリシアヌレートである。エポキシ樹脂の耐熱性の向上には、一般に架橋密度を上げること、耐熱骨格を導入すること、他の耐熱性樹脂をブレンドする等の方法がとられる。一方、エポキシ樹脂の耐衝撃性の向上には、架橋密度を下げ、ニトリ

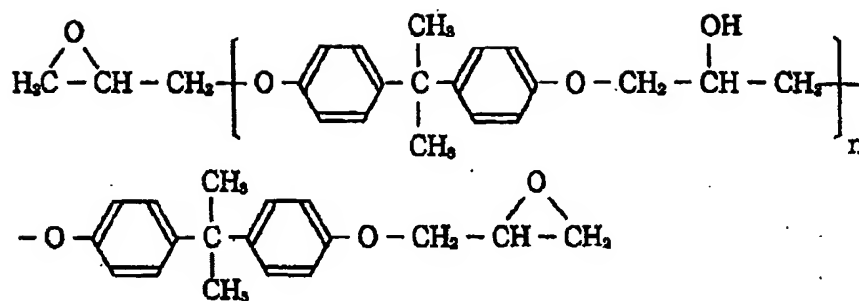
ルゴム等の耐衝撃性ポリマーをブレンドする方法がとられる。エポキシ樹脂を強靱化するために、古くから各種液状ゴム等を添加することが行われてきた。しかし、高い架橋密度を持つ耐熱性を有するエポキシ樹脂にはゴムを添加してもゴムの効果が一般に現れにくい。Journal of Materials Science, 第24巻, P. 2251 (1989)にこのことが述べられている。すなわち、図1に示す様にエポキシ樹脂にゴムを配合した場合、架橋間分子量が小さい場合、すなわち、架橋密度が大きい場合には衝撃強度が大きくなる。耐熱性と耐衝撃性の両方の向上は、単にゴムを配合しただけでは困難である。

【0012】耐熱性の向上と耐衝撃性の向上は互いに相反する方向であり、この両方を同時に向上させたエポキシ樹脂硬化物は断熱層被覆金型には極めて良好に使用できることを見出し、本発明に至った。本発明に使用されるエポキシ樹脂硬化物は、1分子当たり平均二個以上のエポキシ基結合を有するエポキシ樹脂が硬化剤で架橋硬化されたエポキシ樹脂硬化物であって、そのガラス転移温度が180℃以上、好ましくは200℃以上、更に好ましくは220℃以上であり、破断伸度が3%以上、好ましくは3.5%以上、更に好ましくは4%以上の、耐熱性と耐衝撃性の両方に優れたものであり、極めて限定された領域の一部のエポキシ樹脂硬化物が本発明の断熱層に適していることを見出し、本発明に至った。

【0013】本発明に使用されるエポキシ樹脂は1分子当たり平均二個以上のエポキシ基結合を有するもので、飽和又は不飽和の脂肪族、芳香族又は異節環状化合物であり、それらはハロゲン、ヒドロキシ、エーテル等の置換基を有していてもよい。特に良好なエポキシ化合物としては(1)ポリフェノールのグリシジルエーテル、(2)ポリフェニルエーテルのグリシジルエーテル、(3)芳香族グリシジル化合物、(4)多核芳香族のグリシジルエーテル及び(5)グリシジルエーテルグリシジルベンゼンである。

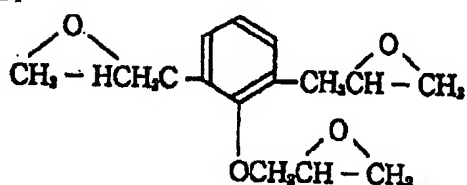
(1)ポリフェノールのグリシジルエーテルは、アルカリの存在下にエピクロルヒドリンとポリフェノールとの反応で得られる。本発明で使用できる各種の代表的なエポキシ樹脂を次に化学式で示す。

【0014】  
【化1】



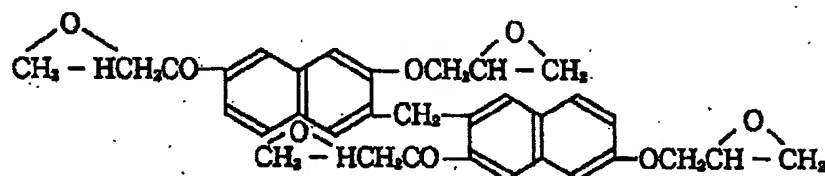
[0015]

[化2]



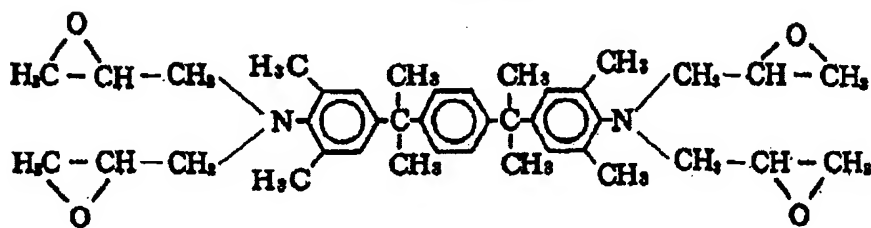
\* [0016]

[化3]



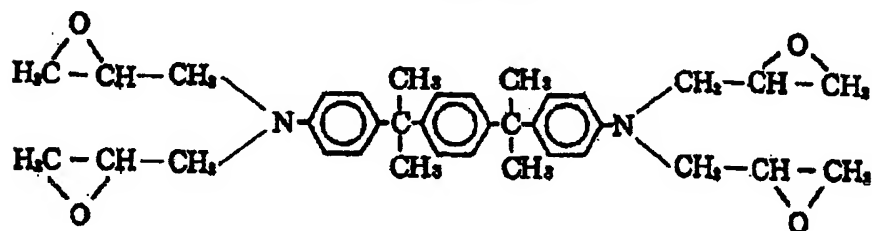
[0017]

※ ※ [化4]



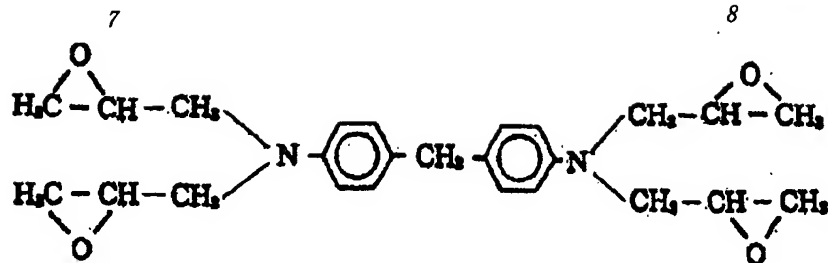
[0018]

★ ★ [化5]



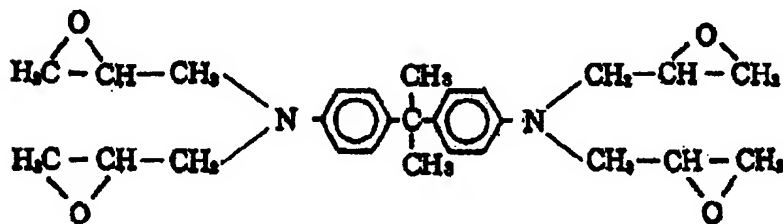
[0019]

[化6]



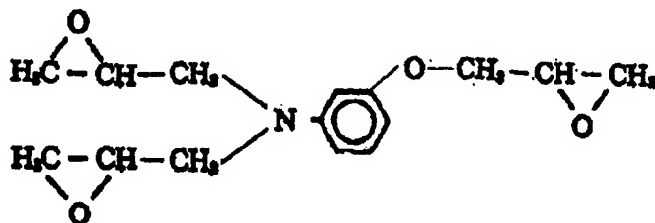
【0020】

\* \* 【化7】



【0021】

※ ※ 【化8】

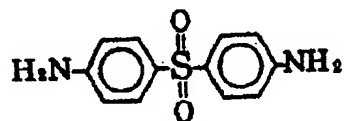


【0022】ここに述べるエポキシ樹脂には硬化剤が添加されて硬化される。硬化剤はエポキシ樹脂と反応して3次元網目構造を形成する。硬化剤は作用機構から顕在型と潜在型に、反応機構から重付加型と触媒型に分けられ、それぞれに多数の種類があり、本発明のエポキシ樹脂硬化物が必要とする耐熱性と破断伸度を発現できる硬化剤を選択して使用する。多数の種類があり、顕在型で重付加型のものの例をあげると、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、3, 3'-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキシスピロ(5, 5)ウンデカンアダクト、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメート)、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリメルカプタン、ポリサルファイド等である。顕在型で触媒型のものの例をあげると、2, 4, 6-トリス(ジ

メチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾル、BF<sub>3</sub>モノエチルアミン錯体等である。本発明で最も良好に使用できる硬化剤を次に化学式で示す。

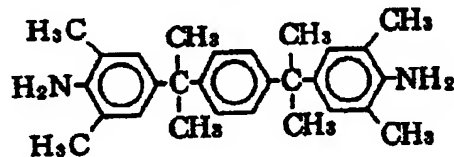
【0023】

【化9】



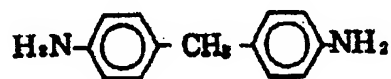
【0024】

【化10】



【0025】

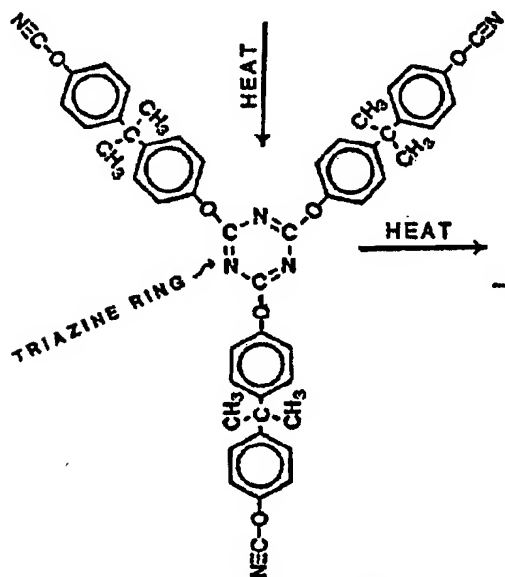
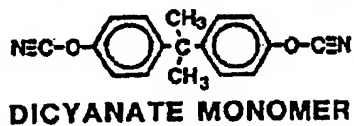
【化11】



【0026】本発明では前記化4、化5、化6、化7、化8に示すエポキシ樹脂と、上記化9、化10、化11に示す硬化剤の組み合わせのエポキシ樹脂硬化物は特に良好に使用できる。エポキシ樹脂硬化物は通常、剛直で

9

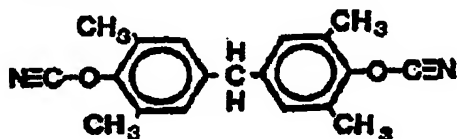
あり、破断伸度が小さく強靱性に欠ける。エポキシ樹脂に強靱性を付与する手法については、既に多くの報告があるが、主な手法として、(1) 架橋間分子量の調節、(2) 軟質分子骨格の導入、(3) 内部可塑性、(4) 異種構造の素材の導入などがある。本発明では、本発明に述べる範囲のガラス転移温度が満たされる範囲でこれらの手法を取り入れて、破断伸度を大きくすることができる。例えば、ニトリルゴム等の各種ゴムの配合物、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ナイロン等の耐熱、耐衝撃性樹脂の配合物等が良好に使用できる。ニトリルゴム、ポリエーテルスルホン、\*



【0028】ポリシアヌレートは上記化12に示すように、ジシアネートモノマーから、プレポリマーを経て形成される。化12に示すジシアネートモノマー以外の本発明に良好に使用できるジシアネートモノマーを化13～17に示す。これらのポリシアヌレートはガラス転移温度が高く、且つ、破断伸度が大きく本発明に良好に使用できる。

【0029】

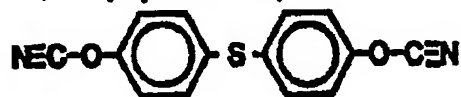
【化13】



【0030】

【化14】

**THERMOSET PLASTIC**  
( Polycyanurate )



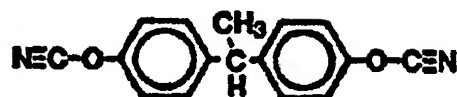
【0031】

【化15】



【0032】

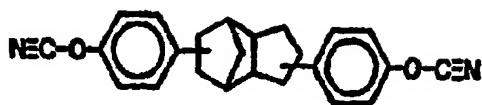
【化16】



11

【0033】

【化17】



【0034】ポリシアヌレートには、各種熱可塑性樹脂をブレンドすることができる。特に非結晶性耐熱樹脂、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等は良好にブレンドできる。ポリシアヌレートのモノマーやプレポリマーとこれらの非結晶性耐熱樹脂を均一に溶解し、次いで反応硬化させてブレンド体を形成する方法は良好に使用できる。

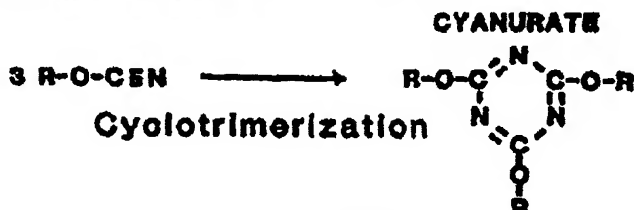
【0035】エポキシ樹脂硬化物やポリシアヌレートには本発明に述べる範囲のガラス転移温度と破断伸度が満\*

12

\*たされる範囲で、タルク、炭酸カルシウム、クレイ等の無機物粉体や、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキー等の繊維等の各種充填材を適量配合することもできる。これらの充填材を配合することにより断熱層の熱膨張係数を小さくすることができ、本発明に良好に使用できる。すなわち、金属金型と断熱層の熱膨張係数が近い程、冷熱サイクルにさらされた時に発生する応力は小さくなり、本発明に好ましい。更に本発明では、エポキシ樹脂とジシアネートモノマーを混合して反応硬化させた熱硬化性樹脂も使用できる。エポキシ樹脂とジシアネートモノマーを混合して反応硬化させると、下記化18～20に示す3反応が並行して起こり、この様な混合物も良好に使用できる。

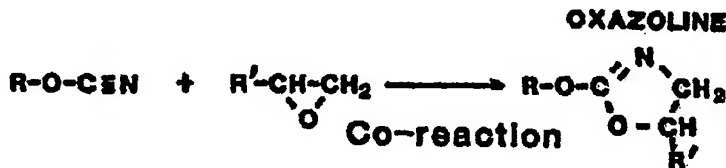
【0036】

【化18】



【0037】

※ ※ 【化19】



【0038】

★ ★ 【化20】



【0039】本発明で指定する熱硬化性樹脂硬化物が断熱層の一層以上を占める多層の断熱層の場合も、本発明に含まれるものとする。この場合、本発明の断熱層が全断熱層厚みの半分以上を占めることが好ましい。本発明では断熱層の最表面に、更に薄肉の金属層をメッキ等により被覆することもできる。ここで使用される最表面層の金属は、一般に金属メッキ等に用いられる金属であり、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、鉄、アルミニウム、チタン、錫-コバルト合金、鉄-ニッケル合金等の1種又は2種以上である。金属層は断熱層の表面に被覆され、その厚みは全断熱層の厚みの1/5以下が好ましく、更に好ましくは1/10以下、1/100以上である。金属層が厚すぎると主金型表面に断熱層を被覆した効果が小さくなる。金属層が薄すぎると、金属層をつける目的の一つである傷つき防止等が達成できなくなる。しかし、成形時の離型性改良に関しては、金属層はかなり薄肉でも効果が現れる。

【0040】断熱層は金属からなる主金型の型キャビティを構成する型壁面の全面に被覆されていてもよいし、型壁面の一部に被覆されていてもよい。例えば、成形品の表面側を形成する型壁面に被覆した場合、成形品に摺動性が要求される部分を成形する型壁面に被覆した場合、成形品の裏面側を形成する型壁面に被覆した場合、成形品の端面を形成する型壁面に被覆した場合、成形品の裏面側のリブやボスを形成する型壁面の角部に被覆した場合等がある。

【0041】本発明の断熱材の塗布法は、未硬化の塗料や塗料溶液を刷毛塗り、スプレー塗布等の方法で行なわれる。塗布時の粘度は溶剤添加、温度調節等で調節される。スプレー塗布法は均一に塗布でき、特に良好に使用できる。熱硬化性樹脂は一般に高度に架橋がおこると、破断伸度が小さくなり、一方、架橋密度が小さいとガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下する。熱硬化性樹脂のガラス転移温度と破断伸度の一般的関係を図2に示



す。ガラス転移温度が180℃以上、破断伸度が3.5%以上の熱硬化性樹脂は極めて特殊な構造をもつ樹脂に限られており、本発明はその限られた構造の熱硬化性樹脂を断熱層に使用した断熱層被覆金型である。

【0042】

【実施例】次の主金型と断熱層を使用する。

主金型：亜鉛合金（ZAS）で製作された、乗用自動車尾部のエアースポイラーのブロー成形金型。型表面は硬質クロムメッキがされている。

エポキシ樹脂：化4、化5、化7に示す各エポキシ樹脂 10  
を使用する。

硬化剤：化9、化10に示す各硬化剤を使用する。

ジシアネートモノマー：化16に示すジシアネートモノマー、AROCY L-10（旭チバ（株）製 商品名）。

ジシアネートプレポリマー：化12に示すジシアネート\*

\*プレポリマー、AROCY B-10（旭チバ（株）製 商品名）

【0043】

【実施例1～5】主金型壁面に表1に示す各エポキシ樹脂と各硬化剤の配合物を塗布し、硬化後に表面研磨して平滑状表面の0.4mm厚のエポキシ樹脂硬化物からなる断熱層を形成し、合成樹脂のブロー成形に適した断熱層被覆金型を得る。

【0044】

【実施例6～7】表2に示すジシアネートモノマーとジシアネートプレポリマーの溶液を主金型壁面に塗布し、加熱硬化後に表面研磨して平滑状表面の0.4mm厚のポリシアヌレートからなる断熱層を形成し、合成樹脂のブロー成形に適した断熱層被覆金型を得る。

【0045】

【表1】

	エポキシ樹脂	硬化剤	エポキシ樹脂硬化物	
			ガラス転移温度	破断伸度
実施例1	化4	化9	258℃	4.4%
実施例2	化5	化9	249℃	3.7%
実施例3	化7	化9	262℃	5.0%
実施例4	化4	化10	239℃	4.7%
実施例5	化5	化10	239℃	4.5%

【0046】

※ ※【表2】

	ジシアネートモノマー	ポリシアヌレート	
		ガラス転移温度	破断伸度
実施例6	化16	259℃	4.1%
実施例7	化12	257℃	4.0%

【0047】

【発明の効果】厚肉塗布性、成形耐久性、表面研磨性等に優れた断熱層被覆金型を提供し、該金型を使用して合成樹脂の射出成形やブロー成形を行うことにより、外観 50

良好な成形品を得る。

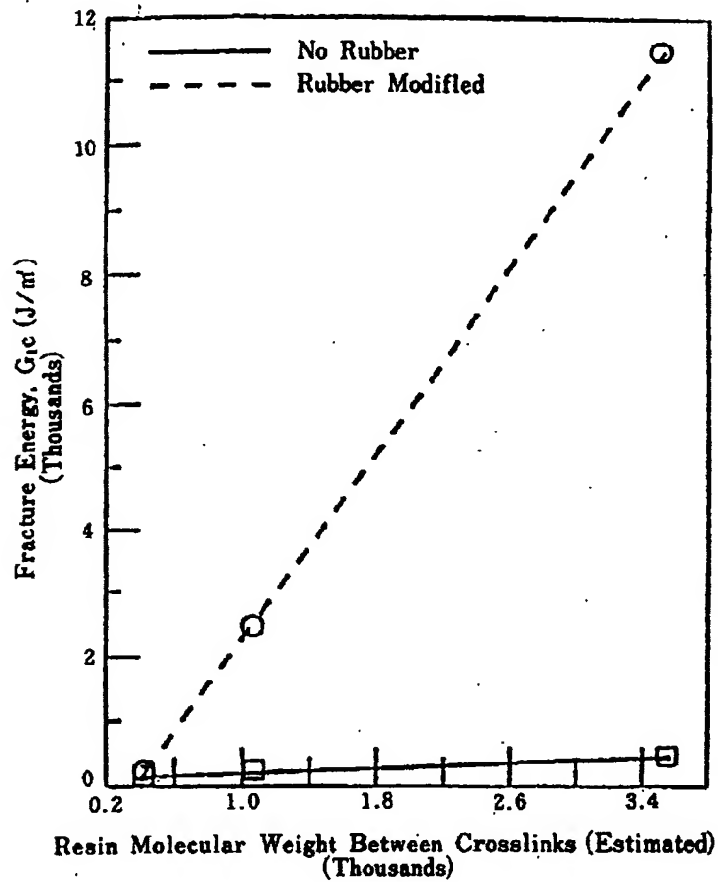
【図面の簡単な説明】

【図1】エポキシ樹脂の架橋密度と靱性の関係を示すグラフ図である。

【図2】 熱硬化性樹脂のガラス転移温度と破断伸度の関係を示す図である。

【図1】

### エポキシ樹脂の架橋密度と靱性の関係



【図2】

